

WATER-ABSORBENT COMPOSITION

Patent number: JP2000230129
Publication date: 2000-08-22
Inventor: HARADA NOBUYUKI; SAKAMOTO SHIGERU;
NAKAJIMA YASUHISA; TAMADA MINA; KITAYAMA
TOSHIMASA
Applicant: NIPPON CATALYTIC CHEM IND
Classification:
- **international:** C08L101/14; C08K3/00; C08K5/00
- **european:**
Application number: JP19990349401 19991208
Priority number(s): JP19990349401 19991208; JP19980352830 19981211

Report a data error here**Abstract of JP2000230129**

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a colorless water-absorbent composition exhibiting high absorption ratio to salt water under pressure even after the storage over a long period and useful as a paper diaper, or the like, by including an acidic water-swelling crosslinked polymer, a basic water-swelling crosslinked polymer and a discoloration preventing agent. **SOLUTION:** The objective composition contains (A) an acidic water-swelling crosslinked polymer, (B) a basic water-swelling crosslinked polymer, (C) a discoloration preventing agent and/or preferably (D) an antioxidant and/or (E) a boron compound. Preferably, the component A is produced e.g. by polymerizing a polymerizable monomer having an acid group in the presence of a copolymerizable crosslinking agent, where the component B is a crosslinked polymer containing amino group, especially a polyethyleneimino crosslinked material, the component D is a phenolic antioxidant such as butylhydroxyanisole and the component (E) is a boric acid compound, especially boric acid.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-230129

(P 2 0 0 0 - 2 3 0 1 2 9 A)

(43) 公開日 平成12年8月22日(2000.8.22)

(51) Int.Cl.

C08L101/14

C08K 3/00

5/00

識別記号

F I

C08L101/14

C08K 3/00

5/00

テーマコード (参考)

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-349401

(22) 出願日 平成11年12月8日(1999.12.8)

(31) 優先権主張番号 特願平10-352830

(32) 優先日 平成10年12月11日(1998.12.11)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(71) 出願人 000004628

株式会社日本触媒

大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号

(72) 発明者 原田 信幸

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 阪本 繁

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72) 発明者 中嶋 康久

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 吸水剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 着色がなく、長期間保存後も優れた塩水に対する加圧下吸収倍率を維持できる新規な吸水剤組成物を提供する。

【解決手段】 酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体と、着色防止剤および／または酸化防止剤および／またはホウ素化合物とを含んでなる吸水剤組成物により上記目的を達することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体と着色防止剤とを含んでなる吸水剤組成物。

【請求項2】酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体と酸化防止剤とを含んでなる吸水剤組成物。

【請求項3】酸化防止剤が着色防止剤である請求項2記載の吸水剤組成物。

【請求項4】酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体とホウ素化合物とを含んでなる吸水剤組成物。

【請求項5】ホウ素化合物が着色防止剤である請求項4記載の吸水剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、吸水剤組成物に関するものである。更に詳しくは、着色がなく、長期間保存後も優れた塩水に対する加圧下吸収倍率を維持できる新規な吸水剤組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、紙オムツや生理用ナプキン、いわゆる失禁パット等の衛生材料には、その構成材として、体液を吸収させることを目的とし、いわゆる吸水性ポリマーが幅広く使用されている。

【0003】上記の吸水性ポリマーとしては、例えば、ポリアクリル酸部分中和物架橋体、澱粉ーアクリル酸グラフト重合体の加水分解物、酢酸ビニルーアクリル酸エステル共重合体ケン化物、アクリロニトリル共重合体若しくはアクリラミド共重合体の加水分解物又はこれらの架橋体等が知られている。

【0004】しかし、これら従来知られている吸水性ポリマーのほとんどその全てがその酸基をアルカリ金属化合物で中和したものである。このため、その粒子表面近傍を2次架橋処理していない場合にはその生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率は10g/g未満であり、たとえその粒子表面近傍が2次架橋処理されたものであつたとしても生理食塩水に対する加圧下の吸収倍率は高くとも25g/gで、紙おむつや生理用品に用いられるには依然として不十分であった。またこれら公知の吸水性ポリマーは電解質を含む水性液体に対しては吸収倍率が著しく低下するためにその適用範囲が限られ、加圧下条件であっても塩水をすばやく吸収し膨潤できる新しい塩水吸収剤が囁きされていた。

【0005】このような問題点を解決するためにWO92/20735号公報、WO98/24832号公報、WO98/37149号公報では酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体とからなる脱塩効果を有する吸水剤組成物が提案されている。しかしながらこれらの特許に記載のものは、その加圧下における塩水吸収速度が遅く、また単位時間あたりの加圧下吸収倍率が低いのみならず長期間の保存安定性が悪く、熱や水分の存

在により経時に着色し、更には塩水に対する加圧下吸収倍率が経時に低下するという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点に鑑みなされたものであり、その目的は、着色がなく、長期間保存後も優れた塩水に対する加圧下吸水倍率を発揮できる、新規な吸水剤を提供することにある。従って、本発明の吸水剤組成物はおむつなどの吸収物品の吸水剤として、より実用性の高い吸水剤組成物を提供

10 できるものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本願発明者等は、上記目的を達成できる新規な吸水剤組成物について鋭意検討した結果、本発明に到達した。すなわち本発明は、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体と着色防止剤とを含んでなる吸水剤組成物（第1発明）、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体と酸化防止剤とを含んでなる吸水剤組成物（第2発明）、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体とホウ素化合物とを含んでなる吸水剤組成物（第3発明）である。

【0008】おどろくべきことに、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体と着色防止剤および/または酸化防止剤および/またはホウ素化合物とを含んでなる吸水剤組成物が、熱や水分の存在下においても経時にほとんど着色せず、更に驚くべきことに塩水に対する加圧下吸収倍率がまったく低下しない吸水剤組成物が得られることが見出されたのである。

【0009】以下に本発明について詳細に説明する。本発明において、酸性水膨潤性架橋重合体とは、純水中で酸性を示し且つ純水を吸収し膨潤することのできる範囲まで架橋されている水膨潤性架橋重合体である。本発明において酸性水膨潤性架橋重合体は、例えば純水中でのpKaが2~12の範囲で純水の吸収倍率が1g/g以上であることが好ましく、純水中でのpKaが3~8で純水の吸収倍率が5g/g以上であることがより好ましい。pKa値および純水の吸収倍率がこれらの範囲をはずる場合には、本発明の効果を達成できないことがある。このような物性値を示す酸性水膨潤性架橋重合体としては、例えば酸性基を含みその酸性基の50%~100モル%が酸の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された水膨潤性架橋重合体を挙げることができる。

【0010】より好ましくはその酸性基の70~100モル%が酸の形で存在し、最も好ましくはその酸性基の90~100モル%が酸の形で存在し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋された水膨潤性架橋重合体である。また、本発明で好ましく用いられる酸性水膨潤性架橋重合体は、そのアニオン当量が少なくとも5meq/gであり、少なくとも10meq/gであることがより好ましい。

50

〔0011〕本発明で好ましく用いることのできる酸性水膨潤性架橋重合体としては例えば、カルボン酸基、スルホン酸基およびリン酸基からなる群より選ばれる少なくとも1種の酸基を含有する水膨潤性架橋重合体を挙げることができる。本発明において、酸性水膨潤性架橋重合体は例えば、イ) 酸基を含有する重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に重合する方法、ロ) 酸基を含有する重合性単量体を重合して得られた酸基含有重合体に後架橋処理を施す方法などの従来公知の方法により得ることができる。また本発明で用いることのできる酸性水膨潤性架橋重合体はポリアスパラギン酸架橋体、ポリグルタミン酸架橋体のような架橋ポリペプチドやカルボキシメチセルロース架橋体のような天然物由來の酸性水膨潤性架橋重合体であってもよい。

〔0012〕酸基含有重合体の後架橋処理は、例えば、
1) 加熱処理により架橋構造を導入する方法、2) 電子線、ガンマ線などの放射線照射により架橋構造を導入する方法、3) ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、グリセロールジグリシジルエーテル、エチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ペンタエリスリトール、エチレンジアミン、ポリエチレンイミン、エチレンカーボネートなどの酸基含有重合体の官能基と反応し得る官能基を1分子中に2個以上有する化合物により重合体に架橋構造を導入する方法などにより達成することができる。

〔0013〕本発明においてより好適に採用される酸性水膨潤性架橋重合体の製法は、その重合度および架橋度のコントロールの容易さから、イ) の酸基を含有する重合性単量体を共重合性架橋剤の存在下に重合する方法である。

〔0014〕本発明で好適に使用できる酸基を含有する重合性単量体としては例えば、アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、けい皮酸、それらの無水物などのカルボン酸基を含有する重合性単量体；ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、スチレンスルホン酸、ビニルトルエンスルホン酸、2-(メタ)アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルエタンスルホン酸、2-(メタ)アクリロイルプロパンスルホン酸などのスルホン酸基を含有する重合性単量体；2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、2-ヒドロキシエチルメタクリロイルホスフェート、フェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ビニルリン酸などのリン酸基を含有する重合性単量体等を挙げることができる。

〔0015〕これらのうちで好ましいものはカルボン酸基またはスルホン酸基を含有する重合性単量体であり、特に好ましいものはカルボン酸基を含有する重合性単量体であり、最も好ましくはアクリル酸である。これらの酸基を含有する単量体は単独で使用してもよく、また2

種以上を併用してもよい。

〔0016〕本発明において、前記酸基を含有する単量体と共に必要により他の重合性単量体を使用することができる。このようなものとしては例えばメチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、メトキシポリエチレングリコール(メタ)アクリレートなどの不飽和カルボン酸(アクリル酸、メタアクリル酸、エタアクリル酸、クロトン酸、ソルビン酸、マレイン酸、イタコン酸、けい皮酸など)のアルキルまたはアルキレンオキシドエステル類；スチレンなどの芳香族ビニル炭化水素；エチレン、プロピレン、ブテンなどの脂肪族ビニル炭化水素；アクリロニトリルなどの不飽和ニトリル類；アクリルアミド、メタアクリルアミドなどの不飽和アミド類などが挙げられる。

〔0017〕本発明において好適に使用できる酸基を含有する単量体と共重合できる共重合性架橋剤としては、少なくとも2個の重合性二重結合を有する化合物(1)および少なくとも1個の重合性二重結合を有しあつ単量体と反応性の官能基を少なくとも1個有する化合物(2)が挙げられる。

〔0018〕化合物(1)の具体例としては以下のものが挙げられる。例えば、N,N'-メチレンビス(メタ)アクリルアミド、(ポリ)エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、(ポリ)プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンジ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、グリセリンアクリレートメタクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート、トリアリルボスフェート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカン、ジビニルベンゼン、ジビニルトルエン、ジビニルキシレン、ジビニルナフタレン、ジビニルエーテル、ジビニルケトン、トリビニルベンゼン、トリエンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネートなどである。

〔0019〕化合物(2)の例としては、たとえばグリシジル(メタ)アクリレートのような一分子中にエポキシ基と重合性二重結合を有する化合物；N-N-メチロール(メタ)アクリルアミドのような一分子中にヒドロキシ基と重合性二重結合を有する化合物；N,N,N-トリメチル-N-(メタ)アクリロイオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、N,N,N-トリエチル-N-(メタ)アクリロイオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル、(メタ)アクリル酸ジエチルアミノエチル、アリルアミン、ビニルビリジンのような1~4級アミノ基

含有不飽和化合物などを挙げることができる。

【0020】共重合性架橋剤のうちで好ましいものは、ビス(メタ)アクリルアミド、ポリオールと不飽和モノカルボン酸とのジーまたはポリーエステル、ポリアリル化合物であり、特に好ましいものは、N,N'-メチレンビスアクリルアミド、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、(ポリ)エチレングリコールジアクリレート、トリアリルアミン、ポリ(メタ)アリロキシアルカンより選ばれる少なくとも1種である。

【0021】本発明において共重合性架橋剤の量は全重合性単量体および共重合性架橋剤の合計重量にもとづいて通常0.001~10%、好ましくは0.01~5%である。共重合性架橋剤の量が0.001%未満では得られたポリマーは吸水時のゲル強度が小さくなることがあり、10%を越えると吸収倍率が低くなることがあるため好ましくない。

【0022】必要により使用される他の重合性単量体の量は全重合性単量体および共重合性架橋剤の合計重量に基づいて通常40%以下、好ましくは20%以下である。

【0023】なお重合に際しては、澱粉やセルロース、澱粉やセルロースの誘導体、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリアクリル酸架橋体等の親水性高分子、次亜リン酸(塩)等の連鎖移動剤や、水溶性ないし水分散性界面活性剤を添加してもよい。なお、これら重合性単量体に加える化合物は、米国特許4076663号、同4320040号、同4833222号、同5118719号、同5149750号、同5154713号および同5264495号や、欧州特許0372983号および同0496594号などに例示されている。

【0024】本発明において、酸基含有単量体の重合法、または酸基含有単量体および共重合性架橋剤および必要により使用されるその他の重合性単量体の重合方法は、例えば、バルク重合や沈澱重合を採用することも可能であるが、性能面や重合の制御の容易さから、単量体を水溶液として、水溶液重合、逆相懸濁重合を行うことが好ましい。またこの場の溶媒として、例えば水、メタノール、エタノール、アセトン、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトン、およびこれらの2種以上の混合物を使用してもよい。溶媒を使用した場合の酸基含有単量体の濃度には特に限定はないが、重量基準で通常10%以上、好ましくは15~80%である。また重合温度については通常0℃~150℃、好ましくは10~100℃の範囲である。

【0025】また重合を開始する方法としては、従来から知られている方法で良く、例えばラジカル重合触媒を用いて重合させる方法、および放射線、電子線、紫外線などを照射する方法を挙げることができる。

【0026】ラジカル重合触媒を用いる方法において、この触媒としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウムなどの無機過酸化物；t-ブチルハイドロパーオキサイド、過酸化水素、過酸化ベンゾイール、クメンヒドロパーオキサイドなどの有機過酸化物；2,2'-アソビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩、アソイソブチロニトリル、アソビスシアノ吉草酸等のアゾ化合物を挙げることができる。過酸化物のような酸化性ラジカル重合触媒を用いる場合、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、硫酸第一鉄、L-アスコルビン酸等の還元剤を併用してレドックス重合としても良い。尚、重合触媒として単量体に添加される還元剤は重合時に消費されるため、添加される還元剤が酸化防止機能を有しているとしても本発明の吸水剤組成物とはなり得ない。またこれらラジカル重合触媒の複数種を併用してもよい。ラジカル重合触媒の使用量も通常で良く、例えば全重合性単量体および共重合性架橋剤の合計重量に基づいて通常0.0005~5%、好ましくは0.0001~1%である。

【0027】本発明において、塩基性水膨潤性架橋重合体とは、純水中で塩基性を示し且つ純水を吸収し膨潤することのできる範囲まで架橋されている水膨潤性架橋重合体である。本発明において塩基性水膨潤性架橋重合体は、例えば純水中でのpK_bが2~12の範囲で純水の吸収倍率が1g/g以上であることが好ましく、純水中でのpK_bが3~8の範囲で純水の吸収倍率が5g/g以上であることがより好ましい。pK_b値および純水の吸収倍率がこれらの範囲をはずれる場合には、本発明の効果を達成できないことがある。このような物性値を示す塩基性水膨潤性架橋重合体としては、例えば塩基性基を含みその塩基性基の50%~100モル%が塩基の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された水膨潤性架橋重合体を挙げることができる。より好ましくはその塩基性基の70~100モル%が塩基の形で存在し、最も好ましくはその塩基性基の90~100モル%が塩基の形で存在し且つ水不溶性になるまでゆるく架橋された水膨潤性架橋重合体である。本発明でより好ましく使用される水中で塩基性を示す水膨潤性架橋重合体は、その塩基性基の50%~100モル%が塩基の形で存在し水不溶性となるまでゆるく架橋された1~4級のアミノ基含有架橋重合体である。

【0028】このようなものとしては例えば、ポリアリルキレンアミン架橋体、ポリビニルアミン架橋体、ポリアリルアミン架橋体、ポリN-ビニルイミダゾール架橋体、ポリビニルピリジン架橋体、ポリビニルピリジニアミンオキシド架橋体、ポリジアリルアミン架橋体、ポリアミドポリアミン架橋体、ポリジメチルアミノアルキルアクリレート架橋体、ポリジメチルアミノアルキルメタクリレート架橋体、ポリジメチルアミノアルキルアクリルアミド架橋体、ポリジメチルアミノアルキルメタクリ

ルアミド架橋体、ポリアミジン架橋体、ポリアクリル酸ヒドラジン架橋体、アスパラギン酸-ヘキサメチレンジアミン重縮合物の架橋体、ポリリシンのような塩基性ポリアミノ酸架橋体、キトサン架橋体およびこれらの重合体の共重合体などを挙げることができ、これらは水膨潤性を示し且つ水不溶性になるまで架橋されていることが必須である。

【0029】好ましくは、塩基性水膨潤性架橋重合体がアミノ基含有架橋重合体であり、より好ましくは塩基性水膨潤性架橋重合体が、ポリエチレンイミン架橋体、ポリアリルアミン架橋体、ポリN-ビニルイミダゾール架橋体、ポリビニルピリジン架橋体、ポリビニルピリジンアミンオキシド架橋体、ポリアミジン架橋体、ポリアクリル酸ヒドラジン架橋体およびポリジアリルアミン架橋体からなる群より選ばれる少なくとも1種であり、最も好ましくはポリエチレンイミン架橋体、ポリアリルアミン架橋体より選ばれる少なくとも1種である。

【0030】本発明の塩基性水膨潤性架橋重合体は、対応する塩基性基含有単量体を重合する際に他の共重合性架橋剤と共に重合して架橋重合体としたり、塩基性基含有重合体をその官能基（例えばアミノ基）と反応し得る基を2個以上有する架橋剤で架橋するなど従来公知の方法で重合体に架橋構造を導入することで得ることができる。

【0031】架橋剤としては、その官能基がアミノ基である場合には例えば、エポキシ基、アルデヒド基、ハロゲン化アルキル基、イソシアネート基、カルボキシリ基、酸無水物基、酸ハライド基、エステル結合部分などを1分子あたり2個以上有する、従来一般に用いられている化合物を使用できる。このような架橋剤としては、例えば、ビスエポキシ化合物、エピクロルヒドリン、ジブロムエチレンなどのジハロゲン化物、ホルマリン、グリオキザールのようなジアルデヒド化合物、（ポリ）エチレングリコール類のジグリジルエーテル、（ポリ）プロピレングリコール類のジグリシジルエーテル、ネオペンチルアルコールなどのジアルコールのジグリシジルエーテル類、グリセロールのポリグリシジルエーテル類などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0032】架橋剤の種類および量は、得られる塩基性水膨潤性架橋重合体の吸収倍率、強度などを考慮しつつ選択されるが、塩基性基含有重合体がアミノ基含有重合体である場合には、高分子のアミンユニットに対し0.001～20モル%の範囲が好ましい。架橋剤量が0.001モル%よりも少ない場合には得られる水膨潤性架橋重合体の吸収倍率が低くまた強度が不十分となり、20モル%以上の場合には吸収倍率が低下することがある。本発明で好ましく用いられる塩基性水膨潤性架橋重合体は、そのカチオン当量が少なくとも5meq/gであり、少なくとも10meq/gであることがより好ましい。

【0033】本発明の吸水剤組成物における、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体との割合は、被吸収液のpHにもよるがその脱塩効果が最大となるように、例えばアニオン当量とカチオン当量とがつりあうように配合されることが好ましい。従って両者の使用割合は、酸性水膨潤性架橋重合体の基本分子量と酸性度、および塩基性水膨潤性架橋重合体の基本分子量と塩基性度により決定される。例えば、塩基性水膨潤性架橋重合体がポリエチレンイミン架橋体で酸性水膨潤性架橋重合体がポリアクリル酸架橋体の場合はその重量比は1:0.5～1:3の範囲が好ましく、塩基性水膨潤性架橋重合体がポリアリルアミン架橋体で酸性水膨潤性架橋重合体がポリアクリル酸架橋体の場合はその重量比は1:0.75～1:4の範囲が好ましい。

【0034】本発明において使用される着色防止剤としては、その添加により本発明の吸水剤組成物の着色防止および加圧下吸収倍率の維持効果に効を奏する添加剤であれば特に制限されないが、より好ましくは、酸化防止剤および/またはホウ素化合物である。また、着色防止剤の量としては、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体の合計量100重量部に対し、0.001～30重量部の範囲、好ましくは0.01～10重量部の範囲である。更に着色防止剤は通常、溶液の状態、あるいは固体の状態で添加される。

【0035】本発明において使用される酸化防止剤としては、フェノール系、モノフェノール系、ビスフェノール系、高分子型フェノール系、硫黄系、リン系等の化合物、あるいはエリソルビン酸、アスコルビン酸およびその誘導体などのオキシ酸を挙げることができる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえばブチルヒドロキシアニソール、2,6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾール、2,6-ジ-*t*-ブチル-4-エチルフェノール等が挙げられる。ビスフェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)等を挙げることができる。高分子型フェノール系酸化防止剤としては、たとえば1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリス(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼン、トコフェロール等を挙げることができる。硫黄系酸化防止剤としては、例えば亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、無水亜硫酸、メタ重亜硫酸カリウム、ジラウリルチオジプロピオネート等が挙げられる。リン系酸化防止剤としては、たとえばリン酸、ポリリン酸、トリフェニルホスファイト、亜磷酸、次亜磷酸、オルトリリン酸、次りん酸、メタりん酸、ピロりん酸、トリポリりん酸、ウルトラりん酸等が挙げられる。その他、エリソルビン

酸（またはNa塩）、ジブチルヒドロキシトルエン、d₁-α-トコフェロール、ノルジヒドログラヤレチック酸、L-アスコルビン酸（またはNa塩）、L-アスコルビン酸ステアラート、没食子酸プロピル、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、ジフェニルアミン、ピロガロール、くえん酸、くえん酸ナトリウム、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシアクリル酸、α-ヒドロキシ酪酸、β-ヒドロキシイソ酪酸、2-ヒドロキシプロピオン酸、α-ヒドロキシイソカプロン酸、β, β, β-トリクロロ乳酸、グリセリン酸、リンゴ酸、α-メチルリシゴ酸、酒石酸、タルトロン酸、テトラヒドロキシコハク酸、β-ヒドロキシグルタル酸、ヒドロキシマロン酸、グルコン酸、サリチル酸、m-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、マンデル酸、トロバ酸等のオキシ酸化合物ならびにそれらの無機塩・有機塩・エステル類が挙げられる。中でも本発明においてより好ましい酸化防止剤は、アスコルビン酸、アスコルビン酸ナトリウム、アスコルビン酸ステアラート、ジフェニルアミン、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、無水亜硫酸、メタ重亜硫酸カリウム、L-システィン塩酸塩、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム、エリソルビン酸、エリソルビン酸ナトリウム、くえん酸、くえん酸ナトリウム、トコフェロール、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、ピロビルガレート、りん酸、トリプトファン、トコフェロール、没食子酸プロピル、グアヤク脂、ノルジヒドログラヤレチック酸等の、化粧品原料基準に記載および/または食品添加物として認められている上記酸化防止剤より選ばれる少なくとも1種である。またこれら酸化防止剤は2種以上併用することもできる。

【0036】本発明における酸化防止剤の量としては、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体の合計量100重量部に対し、0.001~30重量部の範囲、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。酸化防止剤の量が0.001重量部未満では、着色防止効果および塩水に対する加圧下吸収倍率の改善が不十分であるため好ましくない。30重量部を超えると塩水に対する加圧下吸収倍率が逆に低下するので好ましくない。

【0037】本発明において使用されるホウ素化合物としては、ホウ酸、メタホウ酸、ピロホウ酸、四ホウ酸、無水ホウ酸；ホウ酸アンモニウム、ホウ酸亜鉛、ホウ酸アルミニウムカリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸銀、ホウ酸マンガン、ホウ酸銅、ホウ酸鉛、ホウ酸ニッケル、ホウ酸バリウム、ホウ酸ビスマス、ホウ酸マグネシウム、ホウ酸マンガン、ホウ酸リチウムおよびホウ酸ナトリウムなどのホウ酸塩；ホウ酸メチル、ホウ酸エチル、ホウ酸トリフェニルエステルおよびホウ酸トリメチルなどのホウ酸エステル化合物；水素化ホウ酸ナトリウム、酸化ホウ素などが挙げられる。これらのうち、取り扱い

性、毒性、溶解性を考慮すると、ホウ酸類、特にホウ酸が好ましい。

【0038】本発明におけるホウ素化合物の量としては、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体の合計量100重量部に対し、0.001~30重量部の範囲、好ましくは0.01~10重量部の範囲である。ホウ素化合物の量が0.001重量部未満では、着色防止効果および塩水に対する加圧下吸収倍率の改善が不十分であるため好ましくない。30重量部を超えると塩水に対する加圧下吸収倍率が逆に低下するので好ましくない。

【0039】着色防止剤および/または酸化防止剤および/またはホウ素化合物と、酸性水膨潤性架橋重合体と塩基性水膨潤性架橋重合体との混合方法は特に限定されるものではないが、3者を同時に混合しても良く、予め3者のうち2者を混合した後もう1者を添加混合してもよい。この場合3者のうちのいずれかを水溶液あるいは含水ゲル状態で混合しても良く、ドライブレンドによつても所望の吸水剤組成物を得ることができる。本発明において、着色防止効果および塩水に対する加圧下吸収倍率の維持効果に最も効果のある添加剤としては、前記化合物の中でもとりわけ、ホウ素化合物、硫黄系酸化防止剤より選ばれる少なくとも1種である。

【0040】3者を均一かつ確実に混合するための混合装置としては、例えば、円筒型混合機、二重壁円錐型混合機、V字型混合機、リボン型混合機、スクリュー型混合機、逆戻り防止部材を内部に（好ましくはミートショッパー・ケーシング内にらせん状に）備えたミートショッパー、流動型炉ロータリーデスク型混合機、気流型混合機、双腕型ニーダー、内部混合機、粉碎型ニーダー、回転式混合機、スクリュー型押出機、万能混合機等を使用できる。尚、混合は3者が練られないような条件下、より具体的には混合時に加わる力が50Kg/平方センチメートル(490N/cm²)未満の面圧力あるいは25Kg/cm(245N/cm)未満の線圧力となるような条件下で混合されることがより好ましい。

【0041】また、本発明では、さらに消毒剤、消臭剤、抗菌剤、香料、各種の無機粉末、発泡剤、顔料、染料、親水性繊維、フィラー、疎水性繊維、肥料等を添加し、これにより、本発明の吸水剤組成物に種々の機能を付与させることもできる。

【0042】本発明により得られた吸水剤組成物は、着色がなく、長期間保存後も優れた塩水に対する加圧下吸水倍率を發揮できるという特徴を有する。

【0043】本発明の吸水剤組成物は、各種の吸水性物品、特に、薄型化の進む紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット、ペット用シーツ等の吸水体に特に好適に用いることができ、長時間使用した場合であっても漏れを著しく低減でき、表面をサラサラの乾いた状態に保つことができる吸水性物品を提供できる。

【0044】本発明の吸水剤組成物は、塩水をすばやく吸収できるので、各種の吸収性物品；紙オムツや生理用ナプキン、失禁パット等の吸水剤、ワイパーの吸水剤などの衛生材料分野；鮮度保持剤、肉類・魚介類のドリップ吸収剤などの食品分野；植物や土壤の保水剤、法面緑化用保水剤などの農園芸分野；塗料添加剤、結露防止剤などの建材分野；光ケーブル用止水剤、海底ケーブル用止水剤などの通信分野；印刷フィルムの表面コート剤などの情報分野；含水物凝固剤などの産業用分野；使い捨てカイロ、塩化カルシウムを主剤とした乾燥剤などの家庭用品分野；土木用シーリング剤、コンクリート混和剤などの土木分野など広範囲の分野に好適に用いることができる。

【0045】

【実施例】以下、実施例および比較例により、本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら限定されるものではない。尚、吸水剤組成物の塩水に対する加圧下吸収倍率、着色試験は以下の方法で測定した。

【0046】(a) 塩水に対する加圧下吸収倍率
ステンレス400メッシュの金網（目の大きさ $38\mu m$ ）を底に融着させた内径 6.0 mm のプラスチックの支持円筒の底の網上に、吸水剤組成物 0.9 g を均一に散布し、その上に吸水剤組成物に対して、 $50\text{ g}/\text{cm}^2$ (4.9kPa) の荷重を均一に加えることができるよう調整された、外径が 6.0 mm よりわずかに小さく支持円筒との壁面に隙間が生じず、かつ上下の動きは妨げられないピストンと荷重をこの順に載置し、この測定装置一式の重量を測定した (W_a)。

【0047】 150 mm のペトリ皿の内側に直径 9.0 mm のガラスフィルターを置き、塩水（塩化カリウム 2.0 g 、硫酸ナトリウム 2.0 g 、リン酸二水素アンモニウム 0.85 g 、リン酸水素二アンモニウム 0.15 g 、塩化カルシウム二水和物 0.25 g 、塩化マグネシウム六水和物 0.5 g に溶解のための脱イオン水を加え総重量 1000 g としたもの）をガラスフィルターの表面と同レベルになるように加える。その上に直径 9.0 mm の濾紙を載せ表面が全て濡れるようにし、かつ過剰の液を除く。

【0048】上記測定装置一式を前記湿った濾紙上にのせ、液を荷重下で吸収させる。吸水剤組成物が所定時間液を吸収した後、測定装置一式を持ち上げ、その重量を再測定する (W_b)。W_bよりW_aを差し引いた値を吸水剤組成物の重量 (0.9 g) で除して塩水に対する加圧下吸収倍率 (g/g) を求めた。上記測定はピストンと荷重が載ったまま行われ、重量測定後、測定装置一式を前記湿った濾紙上に再度のせ、次の所定時間まで塩水を荷重下で吸収させ、この操作を繰り返して、塩水に対する加圧下での吸収速度を比較した。単位時間あたりの塩水に対する加圧下吸収倍率が大きい程、荷重下における塩水吸収速度が速いことになる。

【0049】(b) 着色試験

吸水剤組成物の着色については、日本電色工業（株）製の分光光度計SZ-Σ80 COLOR MEASURING SYSTEM／内径 30 mm の円盤状・試料台に吸水剤組成物粉末を充填して、その色を測定した。

【0050】(参考例1) 酸性水膨潤性架橋重合体の合成例

アクリル酸 100.8 g 、共重合性架橋剤としてN,N'-メチレンビスアクリルアミド 8.63 g 、および水 396.0 g を混合し、窒素ガスで 60 分 脱気後、開閉可能な密閉容器中に仕込み、窒素雰囲気下で液温を 20°C の温度に保ちながら反応系の窒素置换を続けた。次いで攪拌下に $2,2'$ -アゾビス(2-アミジノプロパン)二塩酸塩の 10 重量\% 水溶液 30.5 g 、過酸化水素の 10 重量\% 水溶液 10.8 g とL-アスコルビン酸の 1 重量\% 水溶液 25.2 g をそれぞれ添加したところ 5 分 後に重合が開始し、 30 分 後に反応系はピーク温度に達した。重合温度がピークに達した 60 分 後に、生成した含水ゲル状架橋重合体を取り出し、含水ゲル状の酸性水膨潤性架橋重合体(1)を得た。

【0051】(参考例2) 塩基性水膨潤性架橋重合体の合成例

ポリアリルアミンの 10 重量\% 水溶液（商品名：PAA-10C、日東紡績株式会社製） $341.7.5\text{ g}$ に架橋剤としてエチレングリコールジグリシジルエーテル（商品名：デナコールEX810、ナガセ化成工業株式会社製）を 82.5 g 混合し、密閉容器中で 60°C で 3 時間 加熱し、含水ゲル状のポリアリルアミン架橋体を得た。得られた含水ゲル状のポリアリルアミン架橋体を含水ゲル状の塩基性水膨潤性架橋重合体(1)とした。

【0052】(実施例1) 参照例1で得られた含水ゲル状の酸性水膨潤性架橋重合体(1) 10.0 g に対し、参考例2で得られた含水ゲル状の塩基性水膨潤性架橋重合体(1) 14.5 g を加え、更に酸化防止剤として亜硫酸水素ナトリウム粉末 0.345 g を加えニーダー中で混合し、さらに混合物をミートショッパーを通過せしめて混合物を得た。該混合物をポリ袋に入れて 60°C の恒温恒湿機中で 5 日間 放置した。5日後に該混合物をポリ袋より取り出し、熱風乾燥機中で 2 時間 乾燥した後、卓上粉碎機で粉碎した。粉碎物を分級し、目開き 850 ミクロン の金網通過物せしめ、通過物を分取して本発明の吸水剤組成物(1)を得た。本発明の吸水剤組成物(1)は測定開始から 4 時間 後の塩水に対する加圧下吸収倍率が 49.2 g/g であった。また着色試験結果はL値が 91.2 、a値が -0.75 、b値が 9.6 でハンターホントン白度値が 70.9 、YI値は 18.46 であった。

【0053】(比較例1) 実施例1において、亜硫酸水素ナトリウム粉末を添加しない以外は実施例1と同じ操作を行い、亜硫酸水素ナトリウムを含まない比較吸水剤組成物(1)を得た。比較吸水剤組成物(1)は測定開

始から4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率がわずか24.9g/gであった。また着色試験結果はL値が89.0、a値が-0.96、b値が13.14でハンター白度値が62.7、YI値は25.83であった。酸化防止剤を含まない比較吸水剤組成物(1)は本発明の吸水剤組成物(1)に比べ大きく着色し、また塩水に対する加圧下吸収倍率がはるかに低い。

【0054】(実施例2)参考例1で得られた含水ゲル状の酸性水膨潤性架橋重合体(1)10.0部に対し、参考例2で得られた含水ゲル状の塩基性水膨潤性架橋重合体(1)14.5部を加え、更に酸化防止剤として亜硫酸水素ナトリウムの10重量%水溶液14.7部を加えニーダー中で混合し、さらに混合物を逆戻り防止部材をミートショッパーを通過せしめて混合物を得た。該混合物をポリ袋に入れて60℃の恒温恒湿機中で10日間放置した。10日後に該混合物をポリ袋より取り出し、120℃の熱風乾燥機中で2時間乾燥した後、卓上粉碎機で粉碎した。粉碎物を分級し、目開き8.50ミクロンの金網通過物せしめ、通過物を分取して本発明の吸水剤組成物(2)を得た。本発明の吸水剤組成物(2)は測定開始から1時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が37.6g/g、4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が41.2g/gであった。また着色試験結果はL値が88.74、a値が-1.19、b値が16.18でハンター白度値が55.66、YI値は29.95であった。

【0055】(比較例2)実施例2において、亜硫酸水素ナトリウム水溶液を添加しない以外は実施例2と同じ操作を行い、亜硫酸水素ナトリウムを含まない比較吸水剤組成物(2)を得た。比較吸水剤組成物(2)は測定開始から1時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が25.1g/g、4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が28.7g/gであった。また着色試験結果はL値が84.15、a値が0.56、b値が23.98でハンター白度値が41.17、YI値は45.98であった。

【0056】(実施例3)実施例2において、亜硫酸水素ナトリウムの10重量%水溶液14.7部を使用する代わりにリン酸の10重量%水溶液13.9部を使用する以外は実施例2と同じ操作を行い、リン酸を含む本発明の吸水剤組成物(3)を得た。本発明の吸水剤組成物(3)は測定開始から1時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が25.0g/g、4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が26.5g/gであった。また着色試験結果はL値が86.45、a値が-0.20、b値が21.39でハンター白度値が46.87、YI値は40.26であった。

【0057】(実施例4)実施例2において、亜硫酸水素ナトリウムの10重量%水溶液14.7部を使用する

代わりにホウ酸粉末0.882部を使用する以外は実施例2と同じ操作を行い、ホウ酸を含む本発明の吸水剤組成物(4)を得た。本発明の吸水剤組成物(4)は測定開始から1時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が40.5g/g、4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が44.3g/gであった。また着色試験結果はL値が87.92、a値が-0.62、b値が19.19でハンター白度値が51.28、YI値は35.77であった。

【0058】(実施例5)実施例2において、亜硫酸水素ナトリウムの10重量%水溶液14.7部を使用する代わりにリンゴ酸の10重量%水溶液19.11部を使用する以外は実施例2と同じ操作を行い、リンゴ酸を含む本発明の吸水剤組成物(5)を得た。本発明の吸水剤組成物(5)は測定開始から1時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が29.9g/g、4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が32.8g/gであった。また着色試験結果はL値が87.16、a値が-0.18、b値が19.64でハンター白度値が49.61、YI値は37.14であった。

【0059】(実施例6)実施例2において、亜硫酸水素ナトリウムの10重量%水溶液14.7部を使用する代わりに酒石酸の10重量%水溶液21.84部を使用する以外は実施例2と同じ操作を行い、酒石酸を含む本発明の吸水剤組成物(6)を得た。本発明の吸水剤組成物(6)は測定開始から1時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が28.1g/g、4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が30.6g/gであった。また着色試験結果はL値が88.32、a値が-0.85、b値が19.60でハンター白度値が51.56、YI値は36.13であった。

【0060】(実施例7)実施例2において、亜硫酸水素ナトリウムの10重量%水溶液14.7部を使用する代わりにクエン酸の10重量%水溶液29.89部を使用する以外は実施例2と同じ操作を行い、クエン酸を含む本発明の吸水剤組成物(7)を得た。本発明の吸水剤組成物(7)は測定開始から1時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が27.1g/g、4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が29.6g/gであった。また着色試験結果はL値が87.16、a値が-0.11、b値が20.36でハンター白度値が48.91、YI値は38.44であった。

【0061】(実施例8)実施例2において、亜硫酸水素ナトリウムの10重量%水溶液14.7部を使用する代わりにメタリン酸の10重量%水溶液11.27部を使用する以外は実施例2と同じ操作を行い、メタリン酸を含む本発明の吸水剤組成物(8)を得た。本発明の吸水剤組成物(8)は測定開始から1時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が26.3g/g、4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が27.5g/gであった。また

着色試験結果はL値が87.16、a値が-0.11、b値が20.36でハンター白度値が48.91、YI値は38.44であった。

【0062】(実施例9) 実施例2において、亜硫酸水素ナトリウムの10重量%水溶液14.7部を使用する代わりに亜硫酸ナトリウムの10重量%水溶液17.9部を使用する以外は実施例2と同じ操作を行い、亜硫酸ナトリウムを含む本発明の吸水剤組成物(9)を得た。本発明の吸水剤組成物(9)は測定開始から1時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が37.3g/g、4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が40.6g/gであった。また着色試験結果はL値が89.41、a値が-1.12、b値が14.90でハンター白度値が58.17、YI値は27.62であった。

【0063】(実施例10) 実施例2において、亜硫酸水素ナトリウムの10重量%水溶液14.7部を使用する代わりに乳酸の10重量%水溶液12.74部を使用する以外は実施例2と同じ操作を行い、乳酸を含む本発明の吸水剤組成物(10)を得た。本発明の吸水剤組成物(10)は測定開始から1時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が32.6g/g、4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が35.8g/gであった。また着色試験結果はL値が86.85、a値が-0.01、b値が19.40でハンター白度値が49.34、YI値は36.97であった。

【0064】(実施例11) 実施例2において、亜硫酸

水素ナトリウムの10重量%水溶液14.7部を使用する代わりに次亜りん酸ナトリウムの10重量%水溶液14.94部を使用する以外は実施例2と同じ操作を行い、次亜りん酸ナトリウムを含む本発明の吸水剤組成物(11)を得た。本発明の吸水剤組成物(11)は測定開始から1時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が33.9g/g、4時間後の塩水に対する加圧下吸収倍率が36.9g/gであった。また着色試験結果はL値が84.71、a値が0.65、b値が21.28でハンター白度値が44.29、YI値は41.42であった。

【0065】

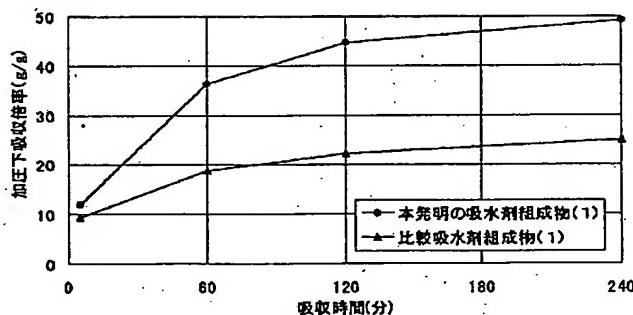
【発明の効果】酸化防止剤および/またはホウ素化合物を添加することで、着色がなくしかも長期間保存後も優れた塩水に対する加圧下吸収倍率を維持できる新規な吸水剤を提供することができる。本発明の吸水剤組成物は耐熱性に優れ、着色防止剤として添加された酸化防止剤および/またはホウ素化合物により、それらを添加しない場合に比べて、塩水に対する加圧下吸収倍率の向上した吸水剤を提供することができる。

【0066】

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の吸水剤組成物(1)、比較吸水剤組成物(1)の塩水に対する加圧下吸収倍率を時間ごとにプロットしたグラフである。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 玉田 美奈

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内

(72)発明者 北山 敏匡

兵庫県姫路市網干区興浜字西沖992番地の

1 株式会社日本触媒内